



(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 特許公報 (B2)

(11) 【特許番号】 第2582275号

(24) 【登録日】 平成8年(1996)11月21日

(45) 【発行日】 平成9年(1997)2月19日

(54) 【発明の名称】 シリコンゲル組成物並びにこれを含む化粧料

(51) 【国際特許分類第6版】

C08L 83/05 LRQ

A61K 7/00

7/02

7/06

C08L 83/04 LRZ

83/07

C09K 3/00 103

【F1】

C08L 83/05 LRQ

A61K 7/00 R

7/02 Z

7/06

C08L 83/04 LRZ

83/07

C09K 3/00 103 L

【請求項の数】 2

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願昭63-20036

(22) 【出願日】 昭和63年(1988)1月30日

(65) 【公開番号】 特開平1-207354

(43) 【公開日】 平成1年(1989)8月21日

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Patent disclosure (B2)

(11) [Patent number] 2nd 582275 number

(24) [Register day] 1996 (1996) November 21 day

(45) [Publication Date] 1997 (1997) February 19 day

(54) [Title of Invention] SILICONE GEL COMPOSITION AND THIS IS CONTAINED COSMETIC

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08L 83/05 LRQ

A61K 7/00

7/02

7/06

C08L 83/04 LRZ

83/07

C09K 3/00 103

[FI]

C08L 83/05 LRQ

A61K 7/00 R

7/02 Z

7/06

C08L 83/04 LRZ

83/07

C09K 3/00 103 L

[Number of Claims] 2

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Sho 63 -20036

(22) [Application Date] 1988 (1988) January 30 days

(65) [Publication Number] Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 -207354

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1989 (1989) Au

(31) 【優先権主張番号】 特願昭 62-258386

(32) 【優先日】 昭 62 (1987) 10月15日

(33) 【優先権主張国】 日本 (JP)

(73) 【特許権者】

【識別番号】 999999999

【氏名又は名称】 株式会社コーセー

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 3 丁目 6 番 2 号

(72) 【発明者】

【氏名】 清水 徹

【住所又は居所】 東京都北区栄町 4 8 番 1 8 号 株式会社小林コーセー研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 鈴木 一弘

【住所又は居所】 東京都北区栄町 4 8 番 1 8 号 株式会社小林コーセー研究所内

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) (イ) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと

(ロ) 1 分子中にケイ素原子に結合した脂肪族不飽和基を少なくとも 2 個含有するオルガノポリシロキサンと

を付加反応させたオルガノポリシロキサン重合物と、

(b) 50cs 以下の低粘度シリコン油と

からなるシリコンゲル組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載のシリコンゲル組成物を含有する化粧品。

【発明の詳細な説明】 【産業上の利用分野】

本発明は、特定のオルガノポリシロキサン重合物と低粘度シリコン油とからなるシリコンゲル組成物並びにこれを含む化粧品に関するもので、更に詳しくはソフトで安定性に優れた、特に化粧品用素材として有用なシリコンゲル組成物並びにこれを含ませしめることにより、なめらかでさっぱりした感触を有する使用感、使用性、そして経時安定性

gust 21 day

(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Sho 62-258386

(32) [Priority Date] Showa 62(1987) October 15 day

(33) [Priority Country] Japan (JP)

(73) < Patent Right Holder >

[Applicant Code] 999999999

[Name] KOSE CORPORATION (DN 69-054-3525)

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi 3-6-2

(72) [Inventor]

[Name] Clean water Tetsu

[Address] Inside of Tokyo Kita-ku Sakae-cho 48-18 KK Kobayashi Kose Corporation (DN 69-054-3525) research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Suzuki Kazuhiro

[Address] Inside of Tokyo Kita-ku Sakae-cho 48-18 KK Kobayashi Kose Corporation (DN 69-054-3525) research laboratory

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] (A) (i) Hydrogen atom which is connected to silicon atom in 1 molecule at least two is contained organo hydrogen polysiloxane which

(ii) Aliphatic unsaturated group which is connected to silicon atom in 1 molecule at least two is contained organopolysiloxane which

Addition reaction organopolysiloxane polymer which is done and,

(B) Low viscosity silicone oil of 50 cs or less

Silicone gel composition which consists of.

[Claim 2] Cosmetic which contains silicone gel composition which is stated in Claim 1.

[Description of the Invention] [Industrial Area of Application]

As for this invention, Something regarding specific organopolysiloxane polymer and silicone gel composition which consists of the low viscosity silicone oil and cosmetic which contains this being. Furthermore details in soft were superior in stability, being smooth with useful silicone gel composition and containing this as material for the especially cosmetics, it is something which designates offer of

に優れた安全性の高い化粧料の提供を目的とするものである。

[従来の技術]

従来、シリコーン油は、その優れた特性から様々な製品に応用されており、特に化粧料関係においても有用な油剤成分として採用されている。このことはシリコーン油がべたつきが少なくなめらかで伸びがよく、さっぱりした感触を持ち、また潤滑性、撥水性に富むと共に無味・無臭で皮膚安全性が高い等の好適な特徴乃至条件を具備しているためである。従ってシリコーン油を配合、活用することで良好な使用感を有し、皮膚・毛髪をトリートメントし保護する基礎化粧料や頭髮化粧料、或いは化粧持続性の良好なメーキャップ化粧料の製品化検討がなされてきた。

通常、係る化粧品用シリコーン油としては分子量、粘度の相違する鎖状のジメチルポリシロキサンを代表に、環状のオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、またメチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサンが挙げられ、その他各種の重合・共重合体物、変性物が市販されている。

これら各種シリコーン油は化粧目的、期待すべき効果を考慮して使いわけや併用が行なわれている。例えば低粘度ジメチルポリシロキサンはべたつきが少なくさっぱりした感触が求められる製品に、また一層高粘度のものは水を効果的にはじく撥水性を有する製品に適用され、さらに鎖状、環状の揮発性シリコーン油は塗布後揮散してしまう性質があるので清涼感を必要とする製品等に用いられることが多い。そしてまたジメチルハイドロジェンポリシロキサンは化粧用粉体の疎水化処理に利用することでメーキャップ化粧料の化粧もちの向上が図られてきた。

一般にこうしたシリコーン油の特性を有効に活用した技術が知られると共に化粧料への用途開発研究の努力も行なわれてきた。

[発明が解決しようとする課題]

前記した如く、シリコーン油は化粧品用油剤として重要であるものの、一層機能性を高めた期待する製品を得る上で以下に述べるように不都合とする点がしばしば見受けられ、指摘されるところであった。

シリコーン油は、概して他の化粧品用油剤との相溶性が悪く、均一溶解し安定したシリコーン油をベースとする製品の調製が困難であった。シリコーン油を配合する場合、乳化しエマルジョンにして、またワックスその他の化粧品油剤と混合して行なっても安定に維持し難く、時にシリコーン油の特性を効果的に発揮させるべく多量に含有せしめると経時的に

the cosmetic where safety which is superior in feel in use, use property, and the stability over time which possess refreshing feel is high as objective.

[Prior Art]

Until recently, silicone oil that from characteristic which is superior is applied by various product, for complexity is done as useful oil component regarding especially cosmetic relationship. As for this silicone oil tackiness to be little being smooth, the extension is good, in addition is rich to lubricity and water repellency with refreshing feel, is because of other preferred feature or condition where skin safety is high with tasteless * odorless is possessed. Therefore it combines and it possessed good feel in use by fact that utilizes, silicone oil treatment did skin * hair and it did make product examination of good makeup cosmetic of basic cosmetic and head hair cosmetic or cosmetic retention which are protected.

Usually, octamethylcyclotetrasiloxane of cyclic, decamethylcyclopentasiloxane, in addition methylphenyl polysiloxane and the methyl hydrogen polysiloxane can list dimethyl polysiloxane of chain where molecular weight and the viscosity differ as silicone oil for cosmetics which relates to representation, in addition various polymerization * copolymeric substance, modified substance is marketed.

As for these various silicone oil cosmetic object, considering effect which it should expect, proper use and combined use are done. As for for example low viscosity dimethyl polysiloxane in addition more those of high viscosity to be applied by the product which possesses water repellency which repels water in the effective to product where little feel which is refreshing it can seek tackiness, furthermore there is many a thing where is used for because chain and volatile silicone oil of cyclic after applying is a property which volatilization is done product etc which needs refreshing feel. And and as for dimethyl hydrogen polysiloxane improvement of cosmetic hold of makeup cosmetic was assured by fact that it utilizes in hydrophobic treatment of cosmetic powder.

As technology which utilizes characteristic of such silicone oil generally effectively is known also effort of applications development research to cosmetic was done.

[Problems That Invention Seeks to Solve]

As though before you inscribed, when obtaining product where the silicone oil although it is important as oil for cosmetics, raised functionality more and expects as expressed below, it was a place where point which is made undesirable sees often and is received, is pointed out.

Manufacturing product which designates silicone oil where compatibility of the oil for other cosmetics is bad generally, uniform melts the silicone oil and, stabilizes as base was difficult. When silicone oil is combined, in order that, it emulsifies and in addition mixing with wax other cosmetics oil, doing, it is difficult to maintain in stability to emulsion, time characteristic of silicone oil in the

分離現象を招くことがあった。このことは特にさっぱりした感触を付与することやメーキャップ化粧料の化粧もちを高めるために低粘度若しくは揮発性シリコン油を多用した時に顕著に認められることであった。そして高粘度シリコン油を使用する場合には撥水性は向上するがべたつき感等も同時に感じられる結果になる。このようにシリコン油の含有量を増加させ、十分に効果を期待し、しかも安定した製品を得る上で苦心を強いられた。

また従来のシリコン油では流動特性として降伏値を持たないため、化粧料の主骨格として使用する場合、例えば顔料などの比重差のある物質を経時的に安定分散させることが難しい。係る点から分子量の大きい高粘度のものを使用したとしても比重差の大きいものを保持できず、沈降等が見られると共に上述した如く、べたつき感が生じ感触上好ましくない。一方ワックス類と併用した場合には、相溶性も悪くワックスの析出が起り易くなると共にワックス自身の性質が現われ、化粧料ベースとしてシリコン油の特長であるなめらかでさっぱりした感触を損う事となり、シリコン油の特性を十分に活かした安定性の良い製品を得ることを困難とするものであった。すなわちシリコン油は従来液体油剤としての利用が一般的であり、構造維持性のある製品が強く要望されているにもかかわらず、これに応えた充分満足した製品が調製し難い面を有していた。

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記した事情に鑑み、鋭意研究した結果、シリコン油に不溶ではあるが膨潤する三次元の架橋構造を有するオルガノポリシロキサン重合体と低粘度シリコン油を混和することにより、ソフトで安定性の極めて優れたシリコンゲル組成物が得られることを見出し、さらには前記シリコンゲル組成物を含有せしめることにより、安定性が非常によく、なめらかでさっぱりした感触を有する使用感、使用性に優れた化粧料が得られることを見出し、これら知見をもって本発明を完成させたのである。

すなわち本発明は、

(a) (イ) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと

(ロ) 1分子中にケイ素原子に結合した脂肪族不飽和基を少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサンと

を付加反応させたオルガノポリシロキサン重合体と、

(b) 50cs以下の低粘度シリコン油と

effective shows when it contains in large amount, there was a thing which causes separation to timewise. As for this when using low viscosity or volatile silicone oil in order to raise the cosmetic hold of thing and makeup cosmetic which grant especially refreshing feel, it was to be recognized remarkably. When and high viscosity silicone oil is used, water repellency improves, but it becomes the result where also sticky etc is felt simultaneously. This way content of silicone oil increasing, you expected effect to the satisfactory, furthermore when obtaining product which it stabilizes you could force effort.

In addition because with conventional silicone oil it does not have yield point as the flow property, when you use, as main skeleton of cosmetic substance which has the for example pigment or other specific gravity difference thing which stable dispersion is done is difficult to timewise. Assuming that those of high viscosity where molecular weight is large from the point which relates were used not be able to keep those where the specific gravity difference is large, as you can see settling etc, as though the description above it did, sticky occurs and on feel is not desirable. On one hand, when it jointly uses with waxes, as compatibility precipitation of wax is likely to happen badly, it was something which makes that product where stability where property of the wax itself appears, being smooth it is a feature of silicone oil as cosmetic base comes to point of with impairing refreshing feel, utilizes the characteristic of silicone oil to satisfactory is good is obtained difficult. Namely as for silicone oil utilization as liquid oil until recently is general, product which has structure maintainability is strongly demanded of the satisfactory which answers to this in spite, had had surface which the product which it is satisfied is difficult to manufacture.

[To solve problem means in order]

As for this inventor etc, Before in situation which was inscribed to consider, Result of diligent research, Is insoluble in silicone oil, but organopolysiloxane polymer and low viscosity silicone oil which possess the crosslinked structure of three-dimensional which swelling is done in mixing to depend, Discovering fact that silicone gel composition where stability quite is superior in soft is acquired, discovering fact that cosmetic which is superior in feel in use and use property to which furthermore stability very is good by containing aforementioned silicone gel composition, being smooth, possesses refreshing feel is acquired, you completed this invention with these knowledge.

Namely as for this invention,

(A) (i) Hydrogen atom which is connected to silicon atom in 1 molecule at least two is contained organo hydrogen polysiloxane which

(ii) Aliphatic unsaturated group which is connected to silicon atom in 1 molecule at least two is contained organopolysiloxane which

Addition reaction organopolysiloxane polymer which is done and,

(B) Low viscosity silicone oil of 50 cs or less

からなるシリコーンゲル組成物並びに前記シリコーンゲル組成物を含有する化粧料に関するものである。

以下本発明の構成について説明する。

本発明のシリコーンゲル組成物は、シリコーン油に不溶ではあるが、十分に膨潤するオルガノポリシロキサン重合物と低粘度シリコーン油とからなるもので、オルガノポリシロキサン重合構造体に低粘度シリコーン油が含有されている。

係るシリコーン油に不溶ではあるが、十分に膨潤するオルガノポリシロキサン重合物は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンを付加重合させて得られる重合体であり、一部に三次元架橋構造を有する。

本発明に用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、 $\text{HSiO}_{1.5}$ 単位、 $\text{RSiO}_{1.5}$ 単位、 RHSiO 単位、 R_2SiO 単位、 $\text{R}_2\text{SiO}_{0.5}$ 単位、 $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位等からなり、このものの分子構造は直鎖状でも、分岐状、環状のいずれであってもよく、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するものである。本発明に用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンはオルガノポリシロキサン重合物合成反応をコントロールするためには直鎖状であることがより好ましい。また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンに於けるケイ素原子に結合した水素原子（ $\equiv\text{SiH}$ 結合）は一般的には分子鎖中に含まれたものとされるが、分子鎖末端とされてもよく、この $\equiv\text{SiH}$ 結合の量はその分子構造が直鎖状、分岐状のものの場合、通常1~20モル%、環状のものの場合1~50モル%であることが望ましく、またこの $\equiv\text{SiH}$ 結合以外の有機基はその50モル%以上がメチル基とされたものが好ましい。

また、同時に用いられる脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合した脂肪族不飽和基を少なくとも2個含有するものである。このオルガノポリシロキサンとしては、ビニル基やアリール基が挙げられるが、ビニル基含有のオルガノビニルポリシロキサンが一般的には例示され、オルガノビニルポリシロキサンとしては、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{1.5}$ 単位、 $\text{RSiO}_{1.5}$ 単位、 $\text{R}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}$ 単位、 R_2SiO 単位、 $\text{R}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{0.5}$ 単位、 $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位等からなり、このものの分子構造は直鎖状でも、分岐状、環状のいずれであってもよく、1分子中にケイ素原子に結合した脂肪族不飽和基、例えばビニル基を少なくとも2個含有するものである。本発明に用いられる脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンはオルガノポリシロキサン重合物合成反応をコントロールするためには直鎖状であることがより好ましい。またこのオルガノビニルポリシロキサンは通常は分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された直鎖状のものとされるが、このビニル基は鎖中に含まれていてもよく、このビニル基量はその分子構造が直鎖状、分岐状のものの場合1~20モル%、環状のものの場合1~50モル%であることが望ましく、また、このビニル基以外の有機基はその50モル%以上が

It is something regarding cosmetic which contains silicone gel composition and theaforementioned silicone gel composition which consist of.

You explain concerning constitution of below this invention.

As for silicone gel composition of this invention, it is a insoluble in silicone oil, but beingsomething which consists of organopolysiloxane polymer and low viscosity silicone oil which swellingare done in fully, low viscosity silicone oil is contained in organopolysiloxane polymerized structure.

Is insoluble in silicone oil which relates, but organopolysiloxane polymer which swellingis done, addition polymerization doing organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing organopolysiloxane, is polymer whichis acquired in fully, it possesses three-dimensional crosslinked structure in part.

It consists of $\text{HSiO}_{1.5}$ unit, $\text{RSiO}_{1.5}$ unit, RHSiO unit, R_2SiO unit, $\text{R}_2\text{SiO}_{0.5}$ unit and $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ unit etc as organo hydrogen polysiloxane which is used for this invention, it issomething which hydrogen atomthis molecular structure of, even in may bewhichever of branched and cyclic, in 1 molecule to silicon atomconnects at least two is contained. As for organo hydrogen polysiloxane which is used for this invention in order control to dothe organopolysiloxane polymer synthetic reaction, it is more desirable to be a straight chain. In addition, hydrogen atom (SiH bond) which is connected to silicon atom in this organo hydrogen polysiloxane generallymakes is included in molecular chain but, It is possible as molecular chain end as for quantity of this SiH bond when themolecular structure is things such as straight chain and branched, when usually it is things such as 1 to 20 mole% and cyclic, it is desirableto be a 1 to 50 mole%, in addition as for organic group other than this SiH bondthose where 50 mole% or greater makes methyl group are desirable.

In addition, aliphatic unsaturated group containing organopolysiloxane which is used simultaneously is something whichthe aliphatic unsaturated group which is connected to silicon atom in 1 molecule at least two iscontained. As this organopolysiloxane, You can list vinyl group and aryl group, but, organo vinyl polysiloxane of vinyl group-containing is illustrated generally, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1.5}$ unit, consists of $\text{RSiO}_{1.5}$ unit, $\text{R}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}$ unit, R_2SiO unit, $\text{R}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{0.5}$ unit and $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ unitetc as organo vinyl polysiloxane, it is something which aliphatic unsaturated group and for example vinyl group thismolecular structure of, even in may be whichever of branched and the cyclic, in 1 molecule to silicon atom connects at least two is contained. As for aliphatic unsaturated group containing organopolysiloxane which is used for this invention in order control to dothe organopolysiloxane polymer synthetic reaction, it is more desirable to be a straight chain. In addition as for this organo vinyl polysiloxane usually molecular chain both ends being dimethyl vinyl silyl group, makesthose of straight chain which capped chain is done but, This vinyl group may be included in chain, as for this amount of vinyl groups when themolecular

メチル基とされたものが好ましい。

そして、オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよび脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサン、例えばオルガノポリシロキサンの各々の分子中に反応性基であるケイ素に結合した水素原子あるいはビニル基が、1分子中に2個含有することは、両者の付加重合物が一部に架橋を形成する上で必須とされる。また、これら反応性基のオルガノポリシロキサン中に占める含有量がその分子が直鎖状、分岐状のものの場合20モル%より、また環状のものの場合50モル%より大きくなると硬い重合体となり、場合と共に後述する低粘度シリコーン油が三次元架橋格子間の配向し難くなる傾向となり分離排出が起こり安定保持できなくなることが認められるようになる。逆に、含有量が1モル%より小さくなると構造粘性が乏しくなる傾向となってしまう。このため、ソフトで安定性の良好なシリコーンゲル組成物を得る本発明の目的にとって限定的ではないが、反応性基の含有量はその分子構造が直鎖状、分岐状のものの場合1~20モル%、また環状のものの場合1~50モル%とされる。

また、オルガノハイドロジェンポリシロキサンの前記有機基Rとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、シクロヘキシル基またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換した基などから選択されるビニル基などの脂肪族不飽和基を除く非置換または置換一価炭化水素基とされるものが例示される。

こうした例の代表的なものとしては、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ 、 $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ 、 $-\text{CH}_3\text{HSiO}-$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (但し、 $p=10\sim500$ 、 $q=2\sim50$) の単位を含んでなるメチルハイドロジェンポリシロキサンが挙げられ、本発明に好適な材料となる。

また、脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンであるオルガノビニルポリシロキサンの前記有機基Rは、オルガノハイドロジェンポリシロキサンのRと同意である。こうした例の代表的なものとしては、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ 、 $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、(但し、 $r=10\sim100$) の単位、あるいは $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ 、 $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ 、 $-(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{SiO}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、(但し、 $m=10\sim500$ 、 $n=2\sim50$) の単位を含んでなるメチルビニルポリシロキサンが挙げられ、これらは混合物であってもよく、本発明に好適な材料となる。

structure is things such as straight chain and branched, when it is things such as 1 to 20 mole% and cyclic it is desirable to be a 1 to 50 mole%, in addition, as for organic group other than this vinyl group those where 50 mole% or greater makes methyl group are desirable.

And, hydrogen atom or vinyl group which is connected to silicon atom which is a reactive group in molecule of each of organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing organopolysiloxane and for example organo vinyl polysiloxane, the at least two as for containing, when addition polymer of both forms the three-dimensional structure in part, makes necessary in 1 molecule. In addition, content which is occupied in organopolysiloxane of each of these reactive group the molecular structure straight chain, In case of those of branched 20 mole% compared to, in addition in case of those of cyclic when it becomes larger than 50 mole%, as it becomes hard polymer, low viscosity silicone oil which it mentions later orientation of three-dimensional crosslinking interstitial to do becomes tendency which it becomes difficult and separation discharge happens and cannot stabilize cannot keep and reaches point where it can recognize fact that it becomes. When becomes conversely, content smaller than 1 mole%, it becomes the tendency where structural viscosity becomes scanty. Because of this, is not limited for objective of this invention which obtains good silicone gel composition of stability with soft, but content of the reactive group when molecular structure is things such as straight chain and branched, when the 1 to 20 mole%, in addition it is something of cyclic, makes 1 to 50 mole%.

In addition, methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group or other alkyl group, phenyl group, the tolyl group or other aryl group and cyclohexyl group or those which make unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group which excludes the vinyl group or other aliphatic unsaturated group which is selected from group etc which is substituted with halogen atom and cyano group etc are illustrated one part or all of the hydrogen atom which is connected to carbon atom of these bases as the aforementioned organic group R of organo hydrogen polysiloxane.

Making representative ones of such example, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$, including unit of $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, CH_3HSiO and $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (However, $p=10$ to 500 and $q=2$ to 50), you can list methyl hydrogen polysiloxane which becomes, become preferred material in this invention.

In addition, aforementioned organic group R of organo vinyl polysiloxane which is a aliphatic unsaturated group containing organopolysiloxane is the R and agreement of organo hydrogen polysiloxane. Making representative ones of such example, $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$, the unit, or $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ of (However, $r=10$ to 100), $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ and $(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{SiO}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, including unit of (However, $m=10$ to 500 and $n=2$ to 50), you can list methyl vinyl polysiloxane which becomes, these may be blend, in this invention preferred material become.

本発明のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンの付加反応は、従来公知の一般的な方法で行えばよい。例えば、然るべきオルガノハイドロジェンポリシロキサンとオルガノビニルポリシロキサンを各々の反応性基であるケイ素原子に結合した水素基と、ビニル基のモル比を1/3~3/1の範囲で配合したのち、白金あるいはパラジウムなどの付加重合触媒を添加し、加温撹拌することにより容易に目的とするシリコン油に不溶なオルガノポリシロキサン重合物が得られる。特に本付加重合触媒としては、特公昭33-9969に記載されている塩化白金酸を用いることが好ましい。

一方、本発明に用いられる低粘度シリコン油は、粘度50cs以下のものが好適に使用し得る。これは高粘度になるにつれ、それを多量に用いた結果として感触的にあぶらっぽさが生じ、使用感上好ましくない方向となるからである。そして低粘度シリコン油としては低重合度鎖状のジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状のオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が例示され、必要に応じてこれらの1種または2種以上を適宜選択して用いられる。

本発明のシリコンゲル組成物は、前記の如くして得たオルガノポリシロキサン重合物と低粘度シリコン油とを充分混練等し、膨潤させることで容易に作成することができる。この場合、オルガノポリシロキサン重合物と低粘度シリコン油との混合割合は5対95~30対70重量%、好ましくは10対90~25対75重量%である。オルガノポリシロキサン重合物の量が少なくなると低粘度シリコン油が過剰となって、流動粘性を帯び良好なゲル構造を維持できなくなり、逆に多くなると軟らかいゲル組成物が得難くなるからである。

前記の本発明によって得られたシリコンゲル組成物は、低粘度シリコン油の保持性に優れたものであって、安定性がよく、ソフトでさっぱりとした感触を有する使用感、使用性に優れたものである。このシリコンゲル組成物を従来シリコン油と同様に化粧品用原料として利用することでその特性が発揮された極めて有用な化粧料が得られる。

本発明での化粧料としては、クリーム・乳液等の顔、手足用の基礎化粧料、整髪料・シャンプー・リンス等の頭髪化粧料、ファンデーション・白粉・頬紅・アイシャドウ・口紅・美爪料等のメーキャップ化粧料であり、これは本発明のシリコンゲル組成物が適用しうるものであれば何れを問うものでない。そしてシリコンゲル組成物の配合はエマルションにして、また他の油剤原料と同様に混合して添加することで行なわれる。この際、配合量は5~100重量%の範囲であり、そのまま用いてもよく使用目的に応じて決定すればよい。

Organo hydrogen polysiloxane of this invention and addition reaction of aliphatic unsaturated group containing organopolysiloxane with general method of the prior public knowledge it should have done. for example appropriate organo hydrogen polysiloxane and organo vinyl polysiloxane after combining mole ratio of the hydrogen group and vinyl group which are connected to silicon atom which is each reactive group in range of 1/3 to 3/1, platinum or palladium or other addition polymerization catalyst is added, the insoluble organopolysiloxane polymer is acquired to silicone oil which is made object easily by heating agitates. Especially it is desirable to use chloroplatinic acid which is stated in the Japan Examined Patent Publication Sho 3 3-9969 as this addition polymerization catalyst.

On one hand, those of viscosity 50 cs or less can use low viscosity silicone oil which is used for the this invention, for ideal. As for this as it becomes high viscosity, as result of using that for the large amount in sensual oil to occur, because on feel in use it becomes desirable direction. dimethyl polysiloxane of low degree of polymerization chain, octamethylcyclotetrasiloxane and decamethylcyclopentasiloxane etc of methylphenyl polysiloxane and the cyclic are illustrated and as low viscosity silicone oil, select these one, two or more kinds of the according to need appropriately and are used.

As though it is a description above, doing, organopolysiloxane polymer and low viscosity silicone oil which it acquires it can draw up silicone gel composition of this invention, easily by the fact that satisfactory kneading equally, swelling it does. In this case, mixture fraction of organopolysiloxane polymer and low viscosity silicone oil 5-vs-95 to 30 anti-70 wt%, is preferably 10 anti-90 to 25:75 wt%. When quantity of organopolysiloxane polymer decreases, low viscosity silicone oil becoming the excess, to have dynamic viscosity and not be able to maintain good gel structure and become, when it becomes conversely many, soft to be, because gel composition becomes rare.

It is something which is superior in feel in use and use property to which as for silicone gel composition which is acquired with aforementioned this invention, being something which is superior in retention of low viscosity silicone oil, stability is good, possesses refreshing feel with soft. Quite useful cosmetic where characteristic is shown by fact that until recently in same way as silicone oil it utilizes this silicone gel composition as the starting material for cosmetics is acquired.

If with this invention basic cosmetic for cream * emulsion or other face and hands and feet, it is a hair dressing * shampoo * rinse or other head hair cosmetic and a foundation * white powder * rouge * eye shadow * lipstick * cosmetics for finger nails or other makeup cosmetic as cosmetic, and this is something which silicone gel composition of the this invention can apply, it is not something which questions which. And combination of silicone gel composition in addition mixing in same way as the other oil starting material with as emulsion, it is done by fact that it adds. In this case, compounded amount it is a range of 5 to 100 wt% and it should have decided if to use even when according to use objective that

尚、本発明に於ける化粧料は当然のことながら前記シリコンゲル組成物と従来化粧料基材となる成分とから構成される。化粧料基材成分をより具体的に例示すれば、油脂類・ロウ類・炭化水素類・脂肪酸・高級アルコール・エステル類・金属石ケン・シリコン油等の油剤原料、白色顔料・着色顔料・体質顔料等の粉体原料、界面活性剤、多価アルコール類、高分子化合物、水、その他防腐剤、アルカリ剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、タール色素、美肌用成分等であり、これらは製品種や化粧目的に応じて適宜選択される。

[実施例]

以下、本発明について実施例を挙げてさらに説明する。尚、これらは本発明を何ら限定するものでない。

実施例 [1]

内容積約5lのプラネタリーミキサーに、トリメチルシリル末端封鎖ジメチルメチルハイドロジェンポリシロキサン（平均分子量2340、Si-H 4.5モル%）1790g、および、ジメチルビニルシリル末端封鎖ジメチルポリシロキサン（平均分子量930、ビニル基7.7モル%）710gを投入し、攪拌混合した。

同混合溶液に、塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液の0.5g添加を行ない、70~80°Cに昇温し、2時間攪拌を続けた。その後、系内を5~10mmHgに減圧し、ストリップングを30分間続行した。この結果得られたオルガノポリシロキサンゲル状重合物は、白色の柔軟性を備えた粉体であった。

このオルガノポリシロキサン重合物2重量部とジメチルポリシロキサン（粘度5cs）8重量部とを分散混合後、三本ロールにより充分混練し、膨潤させてシリコンゲル組成物を作成した。

実施例 [2]

実施例 [1] と同様にして、ジメチルハイドロジェンシリル末端封鎖ジメチルポリシロキサン（平均分子量2720、Si-H 2.6モル%）880gにトリメチルシリル末端封鎖ジメチルメチルビニルポリシロキサン（平均分子量5000、ビニル基1.5モル%）1620gを配合し、塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液を0.5g添加し、同一操作にて、シリコンゲル組成物を作成した。

実施例 [3]

実施例 [1] と同様にしてメチルハイドロキシシクロテトラシロキサン（平均分子量232、Si-H 50モル%）55gにジメチルビニルシリル末端封鎖ジメチルポリシロキサン（平均分子

way be possible.

Furthermore cosmetic in this invention obvious thing aforementioned silicone gel composition and until recently is formed from component which becomes the cosmetic substrate. If it illustrates from cosmetic substrate component concretely, according to oils * waxes * hydrocarbons * aliphatic acid * higher alcohol * esters * metal soap * silicone oil or other oil starting material, white pigment * coloring pigment * extender or other powder starting material, surfactant, polyvalent alcohols, polymeric compound, water, in addition it is a antiseptic, an alkali agent, an ultraviolet absorber, an antioxidant, a tar pigment and a component etc for the beautiful skin, these are selected appropriately product kind and cosmetic object.

[Working Example]

Listing Working Example below, concerning this invention, furthermore these are not something which limits this invention.

Working Example [1]

In planetary mixer of internal volume approximately 5l, it threw trimethylsilyl end-capped chain dimethyl methyl hydrogen polysiloxane (average molecular weight 2340 and Si-H 4.5 mole%) 1790g, and dimethyl vinyl silyl end-capped chain dimethyl polysiloxane (average molecular weight 930 and vinyl group 7.7 mole%) 710g, it agitated mixed.

In same mixed solution, it added 2% isopropanol solution of chloroplatinic acid 0.5g, temperature rised in 70 to 80 °C, continued 2 hours churning, after that, inside of system vacuum was done in 5 to 10 mmHg, the stripping 30 min was continued. As a result organopolysiloxane gel polymer which is acquired was powder which has the flexibility of white.

This organopolysiloxane polymer 2 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 5 cs) 8 parts by weight after dispersion mixing, satisfactory kneading with triple roll, swelling doing, it drew up silicone gel composition.

Working Example [2]

To similar to Working Example [1], trimethylsilyl end-capped chain dimethyl methyl vinyl polysiloxane (average molecular weight 5000 and vinyl group 1.5 mole%) 1620g was combined to dimethyl hydrogen silyl end-capped chain dimethyl polysiloxane (average molecular weight 2720 and Si-H 2.6 mole%) 880g, 2% isopropanol solution of chloroplatinic acid 0.5g was added, with same operation, silicone gel composition was drawn up.

Working Example [3]

Dimethyl vinyl silyl end-capped chain dimethyl polysiloxane (average molecular weight 4400 and vinyl group 1.3 mole%) 2200g was combined to methyl hydroxy cyclotetrasiloxane (average

子量4400、ビニル基1.3モル%) 2200gを配合し、塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液を0.5g添加し、同一操作にて、シリコーンゲル組成物を作成した。

比較例 [1]

トリメチルシリル末端封鎖ジメチルメチルハイドロジェンポリシロキサン(分子量2200、Si-H 24モル%) 1100gにトリメチルシリル末端封鎖ジメチルメチルビニルポリシロキサン(平均分子量2780、ビニル基21モル%) 1400gを配合し、塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液を0.5g添加し、実施例1と同一操作にて、シリコーンゲル組成物を作成した。

以上の如くして作成した本発明の実施例[1]、[2]及び[3]のシリコーンゲル組成物は軟らかなゲルであり、伸びがよくさっぱりした感触を有し、経時安定性にも優れたものであった。これに対して比較例[1]にあつては、そこで得られたオルガノポリシロキサン重合物が硬く、しかもこのものと低粘度シリコーン油との混和性が悪く、廃液現象が起こり安定性の良好なゲル組成物を作成することができなかった。

次に本発明で得たシリコーンゲル組成物を用いた化粧料の例を示す。

実施例 [4]

ファンデーション

(処方)	(重量部)
(1) 酸化チタン	14.0
(2) マイカ	3.0
(3) 着色顔料	3.0
(4) 実施例 [1] のシリコーンゲル組成物	80.0

(製法)

成分(1)～(3)を混合、粉碎して均一にし、これを成分(4)に添加混合し、均質分散した後、容器に充填して製品を得た。

比較例 [2]

ファンデーションを実施例[1]の成分である(4)の代りとしてマイクロクリスタリンワックス16部、ジメチルポリシロキサン(粘度5cs)64部に置換した以外は同様にして製品を得た。

以上の如くして得た実施例[4]と比較例[2]のファンデーションについて官能評価及び経時安定性評価を行なった。その結果を表1に示す。

molecular weight 232 and Si-H 50 mole%) 55g to similar to the Working Example [1], 2% isopropanol solution of chloroplatinic acid 0.5g was added, with same operation, silicone gel composition was drawn up.

Comparative Example [1]

Trimethylsilyl end-capped chain dimethyl methyl vinyl polysiloxane (average molecular weight 2780 and vinyl group 21 mole%) 1400g was combined to trimethylsilyl end-capped chain dimethyl methyl hydrogen polysiloxane (molecular weight 2200 and Si-H 24 mole%) 1100g, 2% isopropanol solution of the chloroplatinic acid 0.5g was added, with same operation as Working Example 1, the silicone gel composition was drawn up.

As though it is above, doing, Working Example [1] of this invention which it drew up, the silicone gel composition of [2] and [3] is soft gel, it was something where the extension well has feel which is refreshing, is superior even in the stability over time. There being a Comparative Example [1] vis-a-vis this, organopolysiloxane polymer which it acquires there was hard, furthermore this and miscibility of low viscosity silicone oil was bad, the waste solution phenomenon happened and it was not possible to draw up good gel composition of the stability.

Example of cosmetic which uses silicone gel composition which is acquired next with the this invention is shown.

Working Example [4]

Foundation

(Formulation)	(parts by weight)
(1) Titanium dioxide	14.0
(2) Mica	3.0
(3) Coloring pigment	3.0
(4) Silicone gel composition	80.0 of Working Example [1]

(production method)

It mixed component (1) to (3), pulverized and made uniform, adding and mixing did this in component (4), uniform dispersing after doing, it was filled in the container and acquired product.

Comparative Example [2]

Other than substituting in microcrystalline wax 16 part and dimethyl polysiloxane (viscosity 5 cs) 64 part foundation as substituting (4) which is a component of Working Example [1], product was acquired with as similar.

As though it is above, doing, it did sensory evaluation and stability over time appraisal concerning foundation of Working Example [4] and Comparative Example [2] which it acquires. Result is shown in

尚、官能評価は女性パネル20名を用い、表1に記載した評価項目につき非常によいを3点、良いまたはふつうであるを2点、悪いを1点として行ない、それぞれの平均点が2.5点以上を◎、1.5～2.5点未満を○、1.5点未満を×として表わした。また経時安定性評価は室温放置下、1週間後の外観状態を視覚観察することで行ない、良好を○、不良を×として表わした。

表 1

	実施例[4]	比較例[2]
さっぱり感	◎	○
べたつきのなさ	◎	×
のび	○	×
化粧膜の均一性	○	○
化粧もち(耐水性)	○	○
安定性	○	×

表1の結果から明らかなように本発明のファンデーションは比較品に較べて使用感、使用性に優れたものであり、また比較品で経時的に油性成分の分離が認められたのに対して安定性も極めて良好であった。すなわち本発明によって構造粘性を付与するためにワックスを用いなくても品質の高い、極めて有用な製品が得られたのであった。

実施例 [5]

ハンドクリーム

(処方) (重量部)

(1) 実施例 [1] のシリコーンゲル組成物 88.0

(2) オクタメチルシクロテトラシロキサシ 10.0

(3) ワセリン 2.0

(製法)

成分 (1) ~ (3) を混合後、充分混練して均質にした後、容器に充填して製品を得た。

以上の如くして得た実施例 [5] のハンドクリームはべたつきがなくさっぱりした感触を有すると共に撥水効果が高く、しかも経時安定性が良好であって、極めて有用なものであった。

実施例 [6]

Table 1.

Furthermore sensory evaluation it is good 3 points, it is very good concerning the analysis item which is stated in Table 1 making use of women panel 20 person, or normal is 2 points, it is bad to do as 1 point respective average point above 2.5 points under .dbl circ. and 1.5 to 2.5 points displayed under the .circ. and 1.5 points as X. In addition stability over time appraisal did by fact that visual observation it does, the external appearance state under room temperature leaving and after 1 week good displayed the .circ. and defect as X.

As been clear from result of Table 1, foundation of this invention was something which is superior in feel in use and use property in comparison with comparative article, also stability was quite good vis-a-vis in addition with comparative article being able to recognize separation of the oily component in timewise. Namely quality it is high in order to grant structural viscosity with this invention making use of wax, quite useful product acquired.

Working Example [5]

Handcream

(Formulation) (parts by weight)

(1) Silicone gel composition 88.0 of Working Example [1]

(2) Octamethylcyclotetrasiloxane 10.0

(3) Vaseline 2.0

(production method)

After mixing, satisfactory kneading component (1) to (3), after making uniform, being filled in container, it acquired product.

As though it is above, doing, as handcream of Working Example [5] which it acquires is not a tackiness and possesses refreshing feel water-repellant effect was high, furthermore stability over time being good, they were quite useful ones.

Working Example [6]

フェイスクリーム

(処方)	(重量部)
(1) ステアリン酸	2.5
(2) セチルアルコール	1.7
(3) 本発明のシリコーンゲル組成物*	20.0
(4) セスキオレイン酸ソルビタン	1.0
(5) モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン	2.0
(6) トリエタノールアミン	0.7
(7) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(8) ポリメタクリル酸	0.5
(9) 精製水	残量

*実施例[1]に於いて低粘度シリコーン油としてオクタメチルシクロテトラシロキサンを用いた以外は同様にして作成した。

(製法)

成分(1)～(5)を混合し、80℃に加熱溶解し油相成分とする。また成分(6)～(9)を混合し、80℃に加熱し水相成分とする。この油相成分に水相成分を撹拌しながら添加し、乳化を行い、冷却した後、容器に充填して製品を得た。

以上の如くして得た実施例[6]のフェイスクリームは、のびがよく、感触的にあぶらっぽさを感じず、さっぱりしており、良好な使用感、使用性を有する皮膚の保護のために有用なものであり、また経時安定性も良好であった。

[発明の効果]

以上、詳述した如く、本発明によって得られたシリコーンゲル組成物は、経時安定性が非常に良好で、しかも延びがよくてべたつきが少なくさっぱりした感触を有し、ソフトで軟らかな使用性に優れたものである。

また本発明のシリコーンゲル組成物は、適度な粘性物とすることができると共に構造粘性をもち、さらには潤滑性、撥水性に優れ、皮膚安全性が高い等、極めて有用な性質を具備したものである。

従って、かようなシリコーンゲル組成物を化粧品用素材と

Face cream

(Formulation)	(parts by weight)
(1) Stearic acid	2.5
(2) Cetyl alcohol	1.7
(3) Silicone gel composition*	20.0 of this invention
(4) Sorbitan sesquioleate	1.0
(5) Polyethylene sorbitan monooleate	2.0
(6) Triethanolamine	0.7
(7) 1,3-butylene glycol	5.0
(8) Poly methacrylic acid	0.5
(9) Purified water	remaining amount

Regarding to * Working Example [1], other than using octamethyl cyclotetrasiloxane as low viscosity silicone oil, it drew up in same way.

(production method)

It mixes component (1) to (5), thermal decomposition does in 80 °C and makes oil phase component. In addition it mixes component (6) to (9), heats to 80 °C and makes the aqueous phase component. While agitating aqueous phase component to this oil phase component, it added, emulsified, aftercooling, being filled in container, it acquired product.

As though it is above, doing, they were useful ones for protecting the skin where as for face cream of Working Example [6] which it acquires, the extension is good, in sensual oil does not feel, has done at all, possesses good feel in use and use property, in addition also stability over time was good.

[Advantages of invention]

As though above, you detailed, it is something where as for silicone gel composition which is acquired with this invention, stability over time with good, furthermore extension being very good, tackiness little has the feel which is refreshing, in soft is superior in soft use property.

In addition silicone gel composition of this invention, as it can make a suitable viscous substance, furthermore is superior in lubricity and water repellency with structural viscosity, the skin safety such as is high, is something which possesses quite useful property.

Therefore, it used as material for cosmetics this kind of silicone gel c

して用いたならば従来シリコン油と同様に各種の化粧品に適用でき、その特有の性能が発揮された化粧品が得られる。

このことは、たとえ多量に用いてもべたつきが感じられず、伸びがよくてさっぱりした使用感のある、そしてまた撥水効果があって、皮膚や毛髪に適度な潤いと保護効果を与えることができる、さらにメーキャップ化粧料の化粧もちの向上をももたらすことになる。

従来ワックスを主要とする固型乃至ペースト状油性化粧品において、あぶらっぽさを減少せしめることができ、各種の製品系に低粘度シリコン油を配合した場合に油の分離が認められるようなこともなく、安定性を向上せしめさせると共に構造粘性のあるシリコンをベースとした製品への応用、展開もできる。

このように、本発明によって、化粧品用素材として利用度の高いシリコンゲル組成物及び該シリコンゲル組成物を配合することで安定性がよく、使用感、使用性の優れた、品質の高い化粧料の提供が可能となったのである。

composition of the if is, be able to apply to various cosmetic until recently in the same way as silicone oil, cosmetic where peculiar performance is shown is acquired.

As for this, using for large amount even if, you cannot feel tackiness, the extension is good and there is a feel in use which is refreshing, and there being a water repellency, it is possible, to give suitable moisture and protective effect to skin and hair, furthermore it means to be able to assure also improvement of cosmetic hold of makeup cosmetic.

Furthermore until recently regarding to solid or paste oil-based cosmetic which makes the wax principal, oil it is possible, to decrease, stability improving very kind of being able to recognize separation of the oil which is when in addition it combines low viscosity silicone oil to product system of this kind without, it can and also is possible also application and development to product which designates silicone which has the structural viscosity as base.

This way, stability became good, feel in use and use property it was superior, offer of cosmetic where quality is high with possible by the fact that silicone gel composition and said silicone gel composition whose availability is high with this invention, as material for cosmetics are combined.

BEST AVAILABLE COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.